

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：54502

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K14852

研究課題名（和文）酸化半導体と通電加熱を用いたCFRPの可逆的接着手法の新規開発と接合挙動評価

研究課題名（英文）Development of reversible joining process of CFRP using oxide semiconductor and electrical heating and its joining behavior evaluation

研究代表者

田邊 大貴（Tanabe, Daiki）

神戸市立工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：70792216

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、金属酸化半導体がCFRPの接合強度および接合層の樹脂の熱分解挙動に及ぼす影響を解明することを目的とした。金属酸化半導体として酸化クロム粉末を用いて、CFRPの母材樹脂の熱分解を行った結果、酸化反応の触媒効果により、均質な樹脂の熱分解が実現可能であることが分かった。この酸化クロム粉末による触媒効果をCFRPの接合プロセスに応用した結果、酸化クロム粉末を用いて表面処理を行った場合には、引張せん断強度の向上が確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属と熱可塑性CFRPや熱硬化性CFRPのマルチマテリアル化を実現するためには、融着接合や接着接合について探求する必要がある。特に、熱硬化性CFRPは融着接合が困難であり、熱可塑性樹脂のホットメルトによる接着接合も接合強度が低いことから、エポキシ等の熱硬化性接着剤による接着接合が不可欠だからである。また、熱硬化性樹脂は硬化後に再溶融できないため、易解体性等の機能性を付与した可逆的接着接合プロセスの開発が求められる。本研究開発の成果により、高い接合強度でCFRPを接合可能となり、CFRPのマルチマテリアル化にも貢献できる。

研究成果の概要（英文）：This study aims to develop the reversible joining process of CFRP using oxide semiconductor and electrical heating. As a result of thermal decomposition of the matrix polymer of CFRP using chromium oxide powder as a metal oxide semiconductor, it was found that thermal decomposition of the matrix polymer is feasible. Moreover, as the result of applying the catalytic effect of chromium oxide powder to the CFRP joining process, it was confirmed that the tensile shear strength was improved significantly.

研究分野：機械材料，材料力学，複合材料製造学

キーワード：CFRP 金属酸化半導体 接合 引張せん断強度 マルチマテリアル

1. 研究開始当初の背景

近年、環境・エネルギー問題の深刻化を受け、次世代車両や航空機分野等の構造部材の軽量化を目的に、鋼の高張力化や軽金属への代替、さらに樹脂および炭素繊維強化プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Plastics, CFRP) への材料転換への動きが国内外で活発に行われている。今日では金属や樹脂、CFRP 等の異種材料を適材適所に組み合わせたマルチマテリアル化の動きが国内外で活発になりつつある。その際に重要な技術的課題は、異種材料の接合界面の材料設計とそのプロセス、および強度耐久性と易解体性である。

部材のマルチマテリアル化の必要性を図 1 に示す。欧州諸国では鋼やアルミ等の金属と熱硬化性 CFRP を接着接合と機械的接合で実現し、量産車の製造も開始している。国内では経済産業省が進める「革新的新構造材料等技術開発」等でマルチマテリアル化のための接着接合プロセスの確立が急がれているが、以下のような問題が生じている。第一に、接着接合にはエポキシベースの熱硬化系接着剤が主として用いられているが、硬化反応の促進のために加熱が必要である場合が多い。第二に、一度硬化すると三次元網目状構造を形成して再溶融が不可能であるため、硬化後に接着接合部の分離や修復を行う際には、外的な力により強制的にはく離させる必要があるが、その際に CFRP 内部の炭素繊維の切断や損傷が生じ、再利用時の強度信頼性が低下する。そのため、外的な力を利用せず、接着層を何らかの方法で分解する技術も求められている。

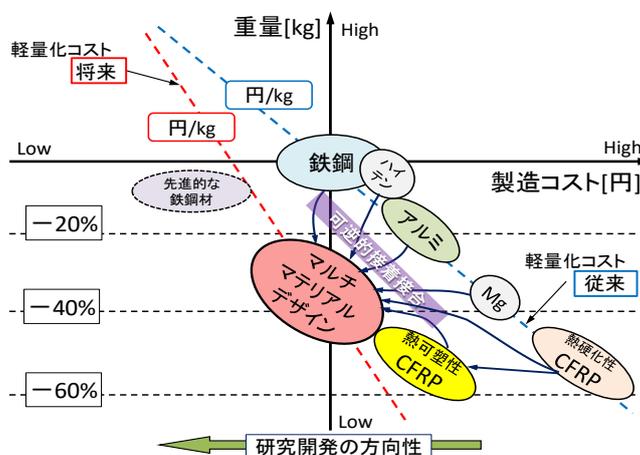


図 1 部材のマルチマテリアル化の必要性

2. 研究の目的

本研究は、“金属酸化物半導体と炭素繊維の直接通電加熱を用いた CFRP の接合プロセス”を提案し、金属酸化物半導体が接合部の表面処理状態や接合強度に及ぼす影響を解明することを目的とする。本報では、酸化クロム等の金属酸化物半導体の粉末を用いて、CFRP 表面の母材のエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を効率的に熱分解させ、接着層とのアンカー効果を付与させた後、炭素繊維の抵抗発熱体を用いた通電加熱による接合を試み、金属酸化物半導体が樹脂の熱分解挙動や接合強度に及ぼす影響を実験的に解明した結果について記載する。

3. 研究の方法

(1) 使用材料

融着接合対象は織物炭素繊維強化ポリフェニレンサルファイド樹脂積層板 (TenCate 社製, Cetex, 朱子織,  $V_f=45$  vol.%, 厚さ 1.2mm, 以下 織物 CF/PPS) と一方向炭素繊維強化エポキシ樹脂積層板 ( $V_f=60$  vol.%, 厚さ 2mm, 以下 UD-CF/Ep) である。それぞれの樹脂でガラス転移温度 ( $T_g$ ), 融点 ( $T_m$ ) および熱分解開始温度 ( $T_d$ ) は異なっている。抵抗発熱体は (a) 開織炭素繊維強化フェノキシ樹脂セミプレグシート (UD-CF/Phenoxy, 厚さ  $t=0.2$ mm), フェノキシ樹脂フィルム (厚さ  $t=0.05$ mm) を用いた。また、絶縁層として (b) 平織ガラス繊維 (坪量 20g/m<sup>2</sup>, 厚さ  $t=0.02$ mm) を用いた。

(2) 表面処理方法

UD-CF/Ep 表面のエポキシ樹脂層の除去の有無が引張せん断強度に及ぼす影響を調査するため、CO<sub>2</sub> レーザー照射装置 (smartDIYs 製, FABOOL Laser CO<sub>2</sub>) を用いて、UD-CF/Ep 表面にレーザーを照射し、エポキシ樹脂層の除去を試みた。CO<sub>2</sub> レーザー処理を行う際の模式図を図 2 に示す。融着接合部 (400mm<sup>2</sup>) の範囲に送り速度  $v=2000$  mm/min で CO<sub>2</sub> レーザーを照射し、UD-CF/Ep 表面のエポキシ樹脂を熱分解させ、その後、有機溶剤中で超音波洗浄することにより、エポキシ樹脂

の除去を行った。また、酸化物半導体によるエポキシ樹脂の熱分解を促進するために、酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 粉末を  $\text{CO}_2$  レーザー照射面に塗布して熱分解を行った試験片も作製した。

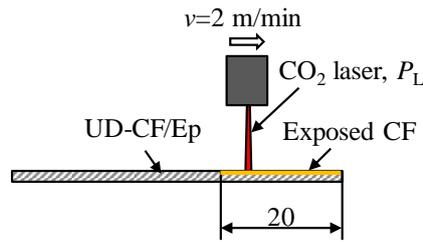


図2  $\text{CO}_2$  レーザー加熱による母材樹脂の熱分解方法

### (3) 抵抗融着接合方法

織物 CF/PPS と UD-CF/Ep の抵抗融着接合の模式図を図3に示す。融着接合の際、継手長さおよび継手幅は20 mmとした。抵抗発熱体はUD-CF/Phenoxyを任意枚数のフェノキシフィルム(厚さ0.05mm)で挟み込んだものを使用した。UD-CF/Epに関して、(a)  $\text{CO}_2$  レーザー未処理の試験片、(b)  $\text{CO}_2$  レーザー処理し、フェノキシ樹脂を処理面に含浸させた試験片および(c) 酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 粉末し、 $\text{CO}_2$  レーザー処理し、フェノキシ樹脂を処理面に加熱プレスで含浸させた種類の試験片を用いた。バイポーラ電源(菊水電子工業株製, PBZ20-20)を用いて銅電極を介して抵抗発熱体に直流電流を印加し、ジュール熱により融着面近傍の樹脂を溶融させながら加圧し、通電を止めて空冷で冷却・固化することにより融着接合を行った。抵抗融着接合の際、印加電流は3.5~5.5Aの間で種々変化させた。また、通電時間は300sで実験を行った。荷重  $P$  は加圧装置に取り付けられたロードセル(ミネビアマツミ株, CMM1-2T)を用いてモニタリングし、融着接合実験を行った。

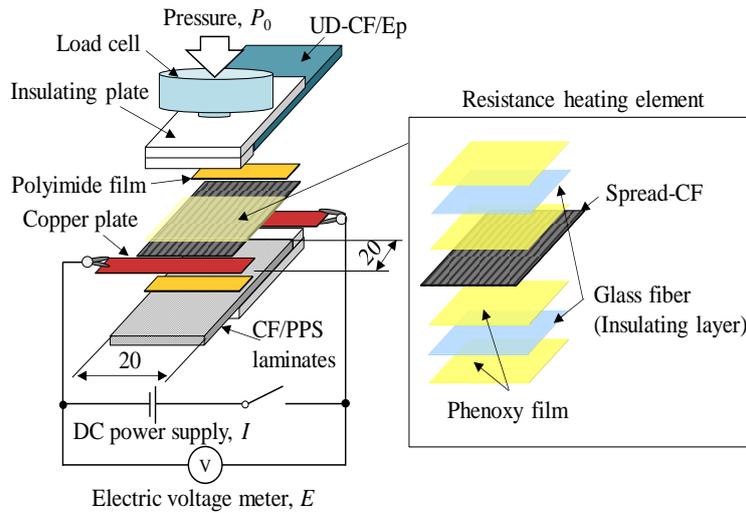


図3 抵抗融着接合方法

### (4) 評価方法

作製したシングルラップ接合試験片(長さ60 mm, 幅20 mm, 継手面積  $A_L=400 \text{ mm}^2$ ) にアルミニウム製掴み部(厚さ1.2 mm)を試験片端部にエポキシ樹脂で接着し、精密万能試験機(島津製作所株製, AG250kN XDplus)を用いて、クロスヘッド速度  $v=0.5 \text{ mm/min}$  で引張せん断試験を行った。引張せん断強度  $\tau_{ap}$  は式(1)を用いて算出した。

$$\tau_{ap} = \frac{P_{max}}{A_L} \quad (1)$$

ここで、引張せん断強度  $\tau_{ap}$  [MPa] は引張せん断試験時に得られた最大荷重  $P_{max}$  [N] を継手面積  $A_L$  ( $A_L=400 \text{ mm}^2$ ) で除した値とした。

#### 4. 研究成果

##### (1) 表面処理が引張せん断強度に及ぼす影響

UD-CF/Ep の表面処理の違いが引張せん断強度に及ぼす影響を図 4 に示す。UD-CF/Ep に関して、レーザー未処理、CO<sub>2</sub> レーザー処理、CO<sub>2</sub> レーザー処理を行った後、フェノキシ樹脂を処理面に含浸させた試験片についての抵抗融着接合を行った結果を示している。全体的な傾向として、レーザー未処理の試験片と CO<sub>2</sub> レーザー処理を行った試験片では、ほぼ同様の傾向を示すが分かった。CO<sub>2</sub> レーザー処理を行った後、フェノキシ樹脂を処理面に含浸させた試験片は、引張せん断強度が増加することが確認された。これは、CO<sub>2</sub> レーザー処理を行った後、フェノキシ樹脂を含浸させることで、UD-CF/Ep 表面にフェノキシ樹脂が含浸し、炭素繊維とフェノキシ樹脂の接着力が向上したためと推察される。

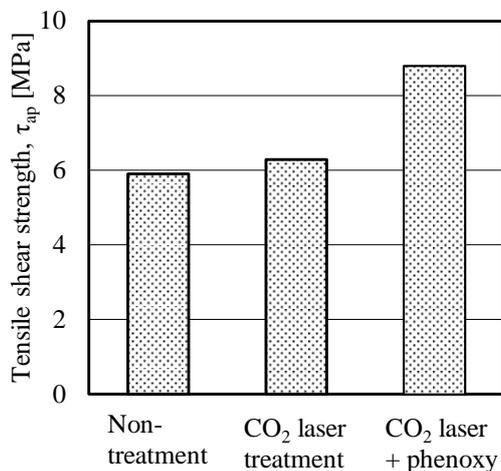


図 4 引張せん断強度の比較 ( $P_L=4$  W,  $v=2250$  mm/s).

##### (2) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末によるエポキシ樹脂の酸化・熱分解結果

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を用いずに CO<sub>2</sub> レーザー処理した UD-CF/Ep と、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を接合面に塗布して、CO<sub>2</sub> レーザー処理を行った UD-CF/Ep の表面 SEM 像を図 5 に示す。レーザー出力は  $P_L=4$  W 一定とし、レーザーヘッドの送り速度を種々変化させた結果を示している。全体的な傾向として、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を塗布していない試験片は、熱分解したエポキシ樹脂が塊となり、炭素繊維に付着していることが分かった。また、レーザーヘッドの送り速度が増加するほど、炭素繊維表面にも膜状に付着している様子も確認された。一方、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を塗布してレーザー処理を行った試験片は、残留樹脂が少なく、均一にエポキシ樹脂が除去できていることが確認できた。これらの実験的事実により、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を塗布することで酸化反応が促進され、エポキシ樹脂を効率的に除去できることが分かった。

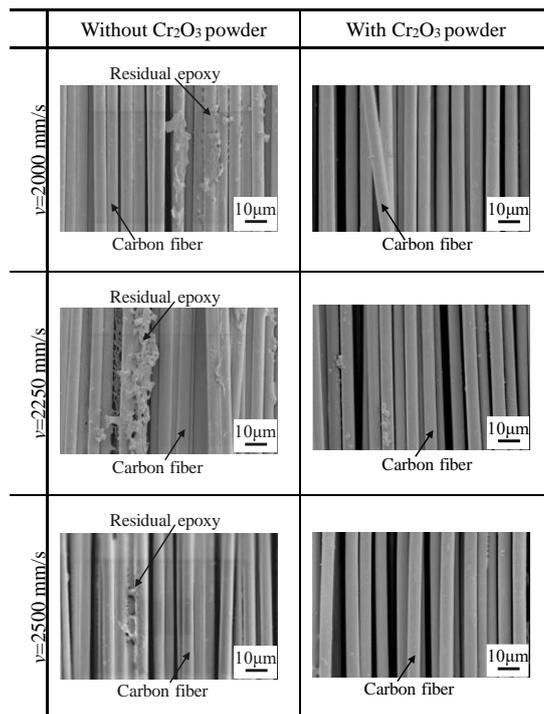


図 5 UD-CF/Ep 積層板表面の SEM 観察像

(3) 融着温度が引張せん断強度に及ぼす影響

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  粉末を用いずに  $\text{CO}_2$  レーザー処理した UD-CF/Ep と、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  粉末を接合面に塗布して、 $\text{CO}_2$  レーザー処理を行った UD-CF/Ep を用いた際の、融着温度が引張せん断強度に及ぼす影響を図 6 に示す。全体的な傾向として、融着部の温度が上昇するほど、引張せん断強度は増加するが、フェノキシ樹脂の熱分解温度以上では引張せん断強度は大幅に低下した。また、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  粉末を用いて、UD-CF/Ep 表面のエポキシ樹脂を熱分解した場合には、エポキシ樹脂が均一に熱分解し、除去されているため、引張せん断強度が向上したと考えられる。

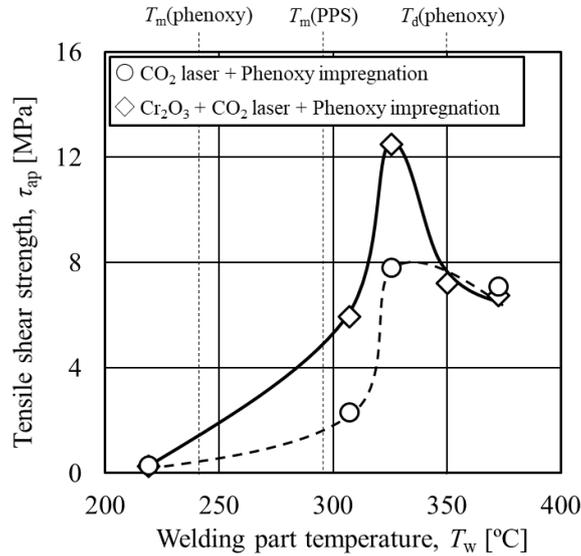


図 6 接合時の温度が引張せん断強度に及ぼす影響

以上の実験的事実により、融着層にフェノキシ樹脂を用いて、熱硬化性 CFRP と熱可塑性 CFRP の異種材抵抗融着接合を試みた。その結果、UD-CF/Ep 表面に  $\text{CO}_2$  レーザー処理とフェノキシ樹脂を含浸させた場合には、引張せん断強度が向上することが分かった。また、UD-CF/Ep 表面のエポキシ樹脂を均一に熱分解するために、金属酸化物半導体の酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 粉末を用いて、エポキシ樹脂の酸化および熱分解を促進させた結果、引張せん断強度がさらに向上することが確認された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 TANABE Daiki, HORIUCHI Tokiyuki, NISHIYABU Kazuaki	4. 巻 69
2. 論文標題 Effects of Thickness of Polymer Based Energy Director on Ultrasonic Spot Welding Behavior of Woven-CF/PPS Laminates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Materials Science, Japan	6. 最初と最後の頁 373 ~ 378
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2472/jsms.69.373	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Daiki Tanabe, Tokiyuki Horouchi, Kazuaki Nishiyabu	4. 巻 -
2. 論文標題 Effects of thickness of polymer based energy director on ultrasonic spot welding behavior of woven-CF/PPS laminates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Materials Science, Japan	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Daiki Tanabe, Tokiyuki Horiuchi, Kazuaki Nishiyabu	4. 巻 -
2. 論文標題 Ultrasonic Spot Welding Behavior of Woven-CF/PPS Laminates using CF/PPS Energy Director	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of 22nd International Conference on Composite Materials 2019	6. 最初と最後の頁 1215-1
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kazuki Kurima, Harumi Hasegawa, Daiki Tanabe, Kazuaki Nishiyabu	4. 巻 -
2. 論文標題 Continuous induction welding of CFRTP laminates using high-frequency induction heating	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of Future Generation Symposium on Composite Materials 2019	6. 最初と最後の頁 5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 田邊大貴
2. 発表標題 種々の加熱法を用いた熱可塑性CFRPの接合技術と接合強度評価
3. 学会等名 2020年度 JCOM若手 ウェビナー 予稿集
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 地坂圭右, 田邊大貴, 西籾 和明
2. 発表標題 フェノキシ樹脂を融着層に用いた熱可塑性CFRPと熱硬化性CFRPの異種材抵抗融着接合挙動の評価
3. 学会等名 第11回 日本複合材料会議 (JCCM-11)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 堀内睦之, 平野有基, 松坂幸樹, 田邊大貴, 西籾和明
2. 発表標題 開繊炭素繊維をエネルギーダイレクタに用いたCF/PPS積層板の超音波スポット融着接合挙動
3. 学会等名 第11回 日本複合材料会議 (JCCM-11)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 地坂圭右, 田邊大貴, 田村光汰, 西籾 和明
2. 発表標題 フェノキシ樹脂を融着層に用いた熱硬化性CFRPと熱可塑性CFRPの異種材抵抗融着接合
3. 学会等名 日本機械学会2019年度年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堀内睦之, 田邊大貴, 西藪和明
2. 発表標題 炭素繊維をエネルギーダイレクタに用いた織物CF/PPS積層板の超音波スポット融着接合に及ぼす影響因子
3. 学会等名 日本機械学会2019年度年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Daiki Tanabe, Kazuaki Nishiyabu
2. 発表標題 Multi joining technology for advanced thermoplastic composites manufacturing
3. 学会等名 1st Russia-Japan Joint Workshop on Composite Materials (RJCM-1) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Daiki Tanabe, Keisuke Jisaka, Kota Tamura, Kazuaki Nishiyabu
2. 発表標題 Effects of insulating layer on resistance welding behavior of CF/PPS composites
3. 学会等名 Future Generation Symposium on Composite Materials 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tokiyuki Horiuchi, Daiki Tanabe, Kazuaki Nishiyabu
2. 発表標題 Ultrasonic spot welding behavior of CF/PPS laminates using flat and CF/PPS energy director
3. 学会等名 Future Generation Symposium on Composite Materials 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Daiki Tanabe, Tokiyuki Horiuchi, Kazuaki Nishiyabu
2. 発表標題 Ultrasonic Spot Welding Behavior of Woven-CF/PPS Laminates using CF/PPS Energy Director
3. 学会等名 22nd International Conference on Composites Materials (ICCM22) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kota Tamura, Daiki Tanabe, Kazuaki Nishiyabu
2. 発表標題 Effects of Resistance Heating Element on Joining Strength of CF/PPS Composites
3. 学会等名 22nd International Conference on Composites Materials (ICCM22) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堀内睦之, 田邊大貴, 西藪和明
2. 発表標題 炭素繊維をエネルギーダイレクタに用いた織物CF/PPS積層板の超音波スポット融着挙動に及ぼす影響因子
3. 学会等名 日本繊維機械学会第72回年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------